





Adhesive composition for dental treatment

Patent number: DE69518037T
Publication date: 2001-03-22
Inventor: ZENG WEIPING [JP]; YAMAMOTO TAKASHI [JP];
ARATA MASAMI [JP]; BANBA TSUYOSHI [JP]
Applicant: SUN MEDICAL CO [JP]
Classification:
- International: A61K6/00
- european: A61K6/00B
Application number: DE19956018037T 19950522
Priority number(s): JP19940110673 19940525; JP19940253802 19941019

Also published as:

 EP0684033 (A1)
 US5700875 (A1)
 EP0684033 (B1)
 CA2150098 (C)

Abstract not available for DE69518037T

Abstract of corresponding document: **EP0684033**

An adhesive composition comprising (A) 98 to 60 parts by weight of a polymerizable monomer mixture containing 2 to 25 % by weight of a monomer having acidic group, (B) 2 to 40 parts by weight of a polymer, preferably a polymer which can form a solution or dispersion having the property that the solution or dispersion of 10 parts by weight of the polymer in 90 parts by weight of methyl methacrylate shows a viscosity of 100 cps or less at 25 DEG C, and (C) 0.01 to 35 parts by weight of a polymerization initiator, provided that the total amount of the components (A), (B) and (C) is 100 parts by weight. According to the present invention, there can be provided an adhesive composition which is easy to handle for the restoration treatment of a tooth, so that adhesion dental treatment can be reliably carried out.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑤① Int. Cl.⁷:
A 61 K 6/00

⑨⑦ **EP 0 684 033 B 1**

⑩ **DE 695 18 037 T 2**

- ②① Deutsches Aktenzeichen: 695 18 037.1
⑨⑥ Europäisches Aktenzeichen: 95 107 799.9
⑨⑥ Europäischer Anmeldetag: 22. 5. 1995
⑨⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: 29. 11. 1995
⑨⑦ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 19. 7. 2000
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 22. 3. 2001

DE 695 18 037 T 2

- ③⑩ Unionspriorität:
11067394 25. 05. 1994 JP
25380294 19. 10. 1994 JP
- ⑦③ Patentinhaber:
Sun Medical Co., Ltd., Moriyama, Shiga, JP
- ⑦④ Vertreter:
HOFFMANN · EITLE, 81925 München
- ⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR

- ⑦② Erfinder:
Zeng, Weiping, Moriyama-shi, Shiga-ken 524, JP;
Yamamoto, Takashi, Moriyama-shi, Shiga-ken 524,
JP; Arata, Masami, Moriyama-shi, Shiga-ken 524,
JP; Banba, Tsuyoshi, Moriyama-shi, Shiga-ken 524,
JP

⑤④ · Klebstoffmischung für die Zahnbehandlung

DE 695 18 037 T 2

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

29.08.00
29. Aug. 2000

EP Anmeldung 95 107 799.9

64 623 01/sn

B E S C H R E I B U N G

Die vorliegende Erfindung betrifft eine adhäsive Zusammensetzung zur dentalen Behandlung. Genauer betrifft die vorliegende Erfindung eine adhäsive Zusammensetzung zur dentalen Behandlung, welche enthält (A) eine polymerisierbare Monomermischung, die ein Monomer mit einer sauren Gruppe enthält, (B) ein spezifisches Polymer, (C) einen Polymerisationsinitiator und wahlweise (D) einen Füllstoff, und welche bei der dentalen Behandlung einfach handhabbar ist und ein hervorragendes Adhäsionsvermögen und eine hervorragende Wiederherstellungswirkung zeigt, wenn ein Zahn und ein Wiederherstellungsmaterial miteinander verbunden werden.

Im Gebiet der dentalen Behandlung müssen ein Zahn und ein Zahnwiederherstellungsmaterial (z.B. ein Polymer, ein Metall oder eine Keramik) fest miteinander verbunden werden und dafür sind verschiedene Adhäsiva vorgeschlagen worden.

Die obigen adhäsiven Zusammensetzungen sind üblicherweise aus vier Komponenten zusammengesetzt wie (1) einem polymerisierbaren Monomer, (2) einem adhäsionsverbessernden Monomer oder einem Monomer mit einer Affinität zu einem Zahn, (3) einem Polymerisationskatalysator oder einem Polymerisationsinitiator und (4) einem anorganischen oder organischen Füllstoff.

EP-A-0 282 280 offenbart eine härtbare adhäsive Zusammensetzung zur dentalen Verwendung, welche (i) eine Lösung, die bestimmte radikalisch polymerisierbare

(Meth)acrylatmonomere enthält und (ii) eine härtbare Zusammensetzung umfasst, die ein monofunktionelles und ein polyfunktionelles (Meth)acrylatmonomer, ein (Meth)acrylatmonomer das eine saure Gruppe enthält und Trialkylboran oder ein Oxid davon umfasst. Die Zusammensetzung kann zusätzlich organische Polymere als Additive in jeglichem gewünschten Verhältnis enthalten.

EP-A-0 567 213 beschreibt einen dentalen oder chirurgischen adhäsiven Füllstoff, der ein polymerisierbares (Meth)acrylsäurederivat, ein Vinylpolymerpulver und eine organische Borverbindung als ein Härtungsmittel enthält.

EP-A-0 266 220 offenbart eine härtbare Zusammensetzung zur dentalen Verwendung, die ein monofunktionelles (Meth)acrylatmonomer, ein polyfunktionelles (Meth)acrylatmonomer, eine saure Gruppe und (Meth)acryloyloxygruppe enthaltende (Meth)acrylatverbindung und ein Trialkylboran oder ein Oxid davon umfasst. Als ein Additiv kann diese Verbindung organische Polymersubstanzen einschließen.

EP-A-0 051 796 betrifft ein reaktives Adhäsivum, welches eine organische Borverbindung als einen Initiator, ethylenisch ungesättigte Verbindungen, einen Inhibitor oder Stabilisator gegen anionische Polymerisation und Additive wie polymerische Verbindungen umfasst.

Als typisches Beispiel der obigen adhäsiven Zusammensetzungen ist eine adhäsive Zusammensetzung vorgeschlagen worden, die enthält: als einen Polymerisationskatalysator oder einen Polymerisationsinitiator eine Mischung eines Photosensibilisators, der aus Diketonen ausgewählt ist, mit einem Reduktionsmittel, das aus Aminen ausgewählt ist und eine chemisch härtbare adhäsive Zusammensetzung, die als einen Polymerisationskatalysator oder als einen

Polymerisationsinitiator eine Mischung von Benzoylperoxid und einem aromatischen tertiären Amin oder partiell oxidiertes Tributylboran (TBBO) enthält.

Bezüglich der obigen bekannten adhäsiven Zusammensetzungen wurde klinisch bestätigt, dass eine adhäsive Zusammensetzung, die TBBO als einen Polymerisationsinitiator enthält, eine hohe Adhäsionsstärke und eine geringe Schädlichkeit für den menschlichen Körper aufweist.

Von den obigen Verfahren des Stands der Technik ist eine adhäsive Zusammensetzung, die TBBO enthält, die herausragendste. Aber diese adhäsive Zusammensetzung ist aus drei getrennten Anteilen zusammengesetzt, d.h. einem Polymerpulver, einer Monomerflüssigkeit und einer Katalysatorflüssigkeit. Wenn diese Zusammensetzung zur Verwendung hergestellt wird, steigt die Viskosität der Zusammensetzung schnell an und die Zeitspanne, die zur Anwendung der Zusammensetzung auf einen Zahn und ein Wiederherstellungsmaterial nach der Initiierung der Mischung der obigen Komponenten zur Verfügung steht, d.h. die Verarbeitungszeit, ist äußerst gering, und deshalb wird darauf hingewiesen, dass die obige Zusammensetzung zur Verwendung ungünstig ist. Weiterhin erfordert die Herstellung der obigen Zusammensetzung die Arbeitsschritte Wiegen und Mischen einer vorherbestimmten Menge der Monomerflüssigkeit und einer vorherbestimmten Menge des Polymerpulvers und Einbringen einer vorherbestimmten Menge des Katalysators in die Mischung.

Deshalb ist die Entwicklung einer adhäsiven Zusammensetzung, die hervorragende Handhabbarkeitseigenschaften besitzt und ein hervorragendes Adhäsionsverhalten zeigt, erwünscht.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine adhäsive Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die hervorragende

29.08.00

Handhabbarkeitseigenschaften besitzt und ein hervorragendes Adhäsionsverhalten zeigt.

Die obige Aufgabe und die Vorteile der vorliegenden Erfindung werden durch die Verwendung einer adhäsiven Zusammensetzung erreicht, die enthält:

(A) 98 bis 60 Gewichtsteile einer polymerisierbaren Monomermischung, die 2 bis 20 Gew.% eines Monomeren mit saurer Gruppe enthält,

(B) 2 bis 40 Gewichtsteile eines Polymers und

(C) 0,01 bis 35 Gewichtsteile eines Polymerisationsinitiators,

mit der Maßgabe, dass die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C) 100 Gewichtsteile beträgt.

Wenn die adhäsive Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet wird, um einen Zahn und das Wiederherstellungsmaterials miteinander zu verbinden, sind die Arbeitsvorgänge einfach und das Adhäsionsverhalten und die Wiederherstellungswirkung sind stark verbessert, so dass die obigen Probleme überwunden werden können.

In der adhäsiven Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist die Komponente (A) eine polymerisierbare Monomermischung, die 2 bis 20 Gew.% eines Monomers mit saurer Gruppe enthält. Ein Monomer, das anders als das Monomer mit saurer Gruppe ist, ist nicht besonders eingeschränkt und kann aus allgemein bekannten monofunktionellen Monomeren und polyfunktionellen Monomeren ausgewählt werden. Besonders bevorzugt ist ein (Meth)acrylat enthaltendes Monomer, das einen relativ geringen Stimulus auf den menschlichen Körper ausübt. Spezifische Beispiele davon sind wie folgt.

(A) Spezifische Beispiele des monofunktionellen Monomers als Komponente (A) schließen ein: Alkylester von (Meth)acrylsäuren wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat und Adamantyl(meth)acrylat;

Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäuren wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2- oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 5-Hydroxypentyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat, 1,2- oder 1,3-Dihydroxypropylmono(meth)acrylat und Erythritmono(meth)acrylat;

Polyethylenglycolmono(meth)acrylate wie Diethylenglycolmono(meth)acrylat, Triethylenglycolmono(meth)acrylat, Polyethylenglycolmono(meth)acrylat und Polypropylenglycolmono(meth)acrylat;

Fluoralkylester von (Meth)acrylsäuren wie Perfluorooctyl(meth)acrylat und Hexafluorbutyl(meth)acrylat;

Silanverbindungen mit (Meth)acryloxyalkylgruppe wie γ -(Meth)acryloxypropyltrimethoxysilan, und γ -(Meth)acryloxypropyl(trimethylsiloxysilan); und (Meth)acrylate mit heterocyclischen Ringen, wie Tetrafurfuryl(meth)acrylat.

Die obigen monofunktionellen Monomere können einzeln oder in Kombination verwendet werden. Das monofunktionelle Monomer wird üblicherweise in einer Menge von 5 bis 60 Gew.%,

bevorzugt 8 bis 55 Gew.% bezogen auf die polymerisierbare Monomermischung verwendet.

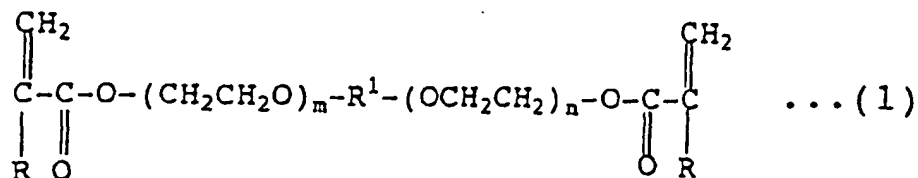
Spezifische Beispiele der polyfunktionellen Monomere als Komponente (A) schließen ein:

Poly(meth)acrylate von Alkanpolyolen wie
 Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Propylenglycoldi(meth)acrylat,
 Butylenglycoldi(meth)acrylat, Neopentylglycoldi(meth)acrylat,
 Hexylenglycoldi(meth)acrylat,
 Trimethylolpropantri(meth)acrylat und
 Pentaerythrittetra(meth)acrylat;

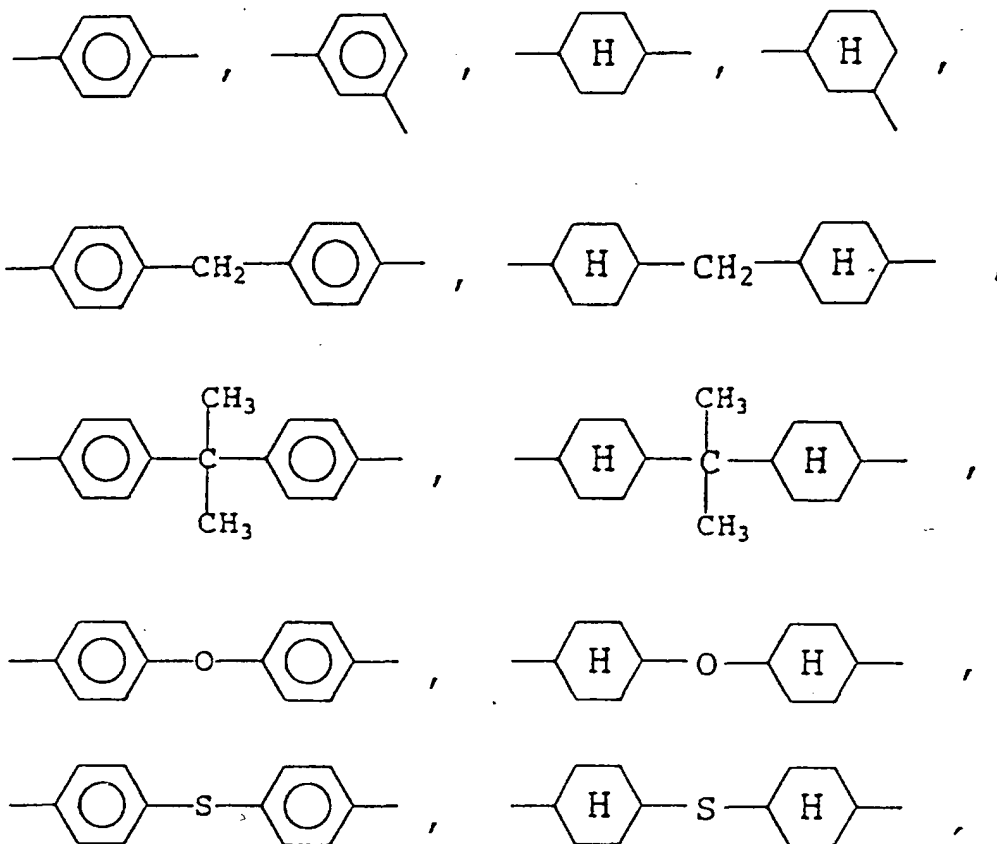
Poly(meth)acrylate von Polyoxyalkanpolyolen wie von
 Diethylenglycoldi(meth)acrylat,
 Triethylenglycoldi(meth)acrylat,
 Polyethylenglycoldi(meth)acrylat,
 Dipropylenglycoldi(meth)acrylat,
 Polypropylenglycoldi(meth)acrylat,
 Dipentaerythrithexa(meth)acrylat;

aromatische Di(meth)acrylate wie 2,2-bis{4-
 (Meth)acryloxyphenyl}propan, 2,2-bis{4-
 (Meth)acryloxyethoxyphenyl}propan, 2,2-bis{4-
 (Meth)acryloxydiethoxyphenyl}propan, 2,2-bis{4-
 (Meth)acryloxytriethoxyphenyl}propan, 2,2-bis{4-
 (Meth)acryloxypolyethoxyphenyl}propan, 2,2-bis{4-[3-
 (Meth)acryloxy]-2-hydroxypropoxyphenyl}propan;

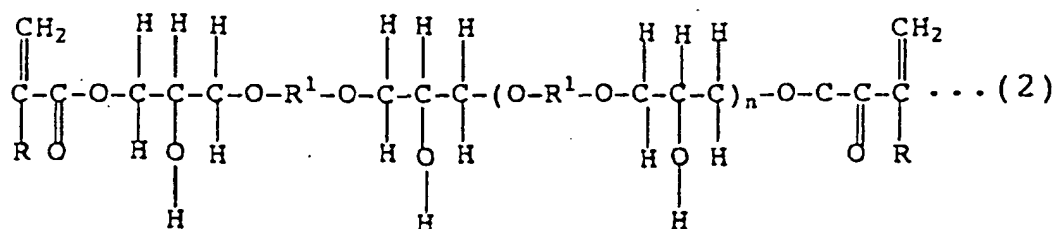
aliphatisches oder aromatisches Di(meth)acrylat der Formel
 (1),



worin R Wasserstoff oder Methyl ist, jedes der m und n 0 oder eine positive ganze Zahl ist und R^1 ist

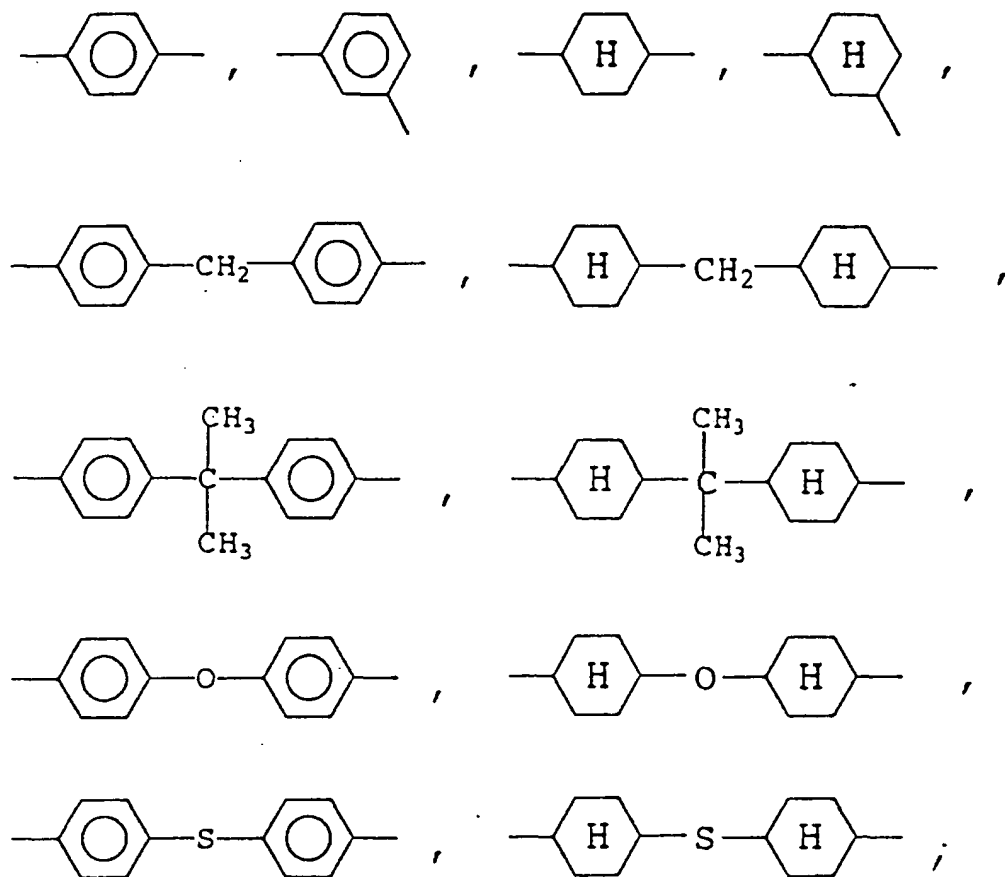


aliphatisches oder aromatisches Epoxydi(meth)acrylat der Formel (2)

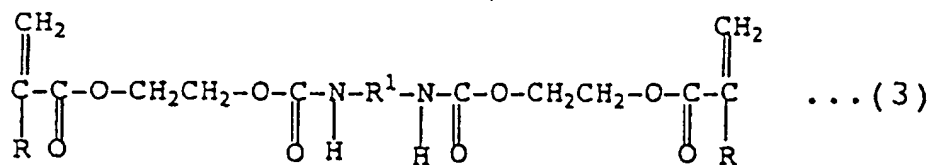


worin R Wasserstoff oder Methyl ist, n 0 oder eine positive ganze Zahl ist und R¹ ist -(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-,

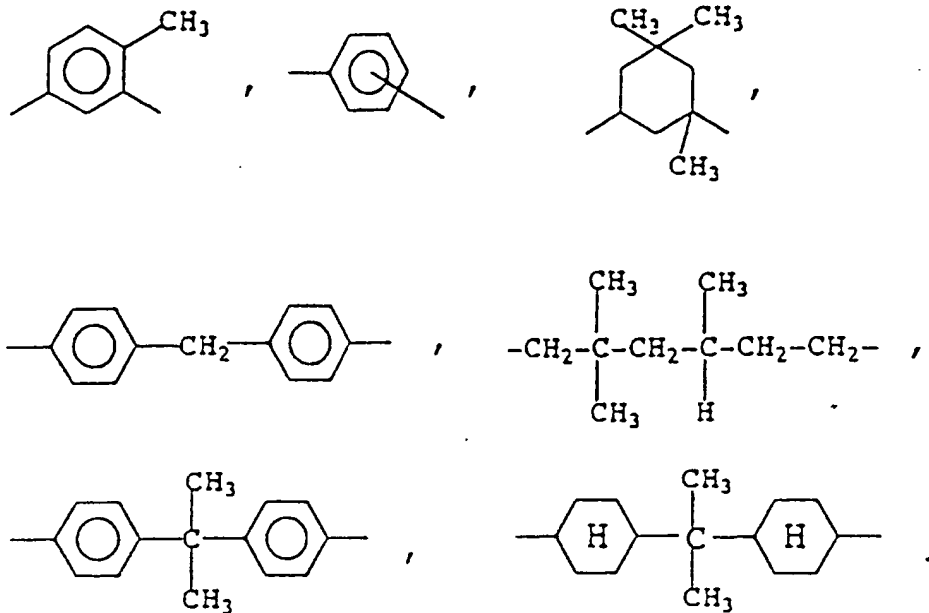
29.08.00



und polyfunktionelle (Meth)acrylate deren Molekül eine Urethanbindung enthält, der Formel (3),



worin R Wasserstoff oder Methyl ist und R^1 ist $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_6-$,

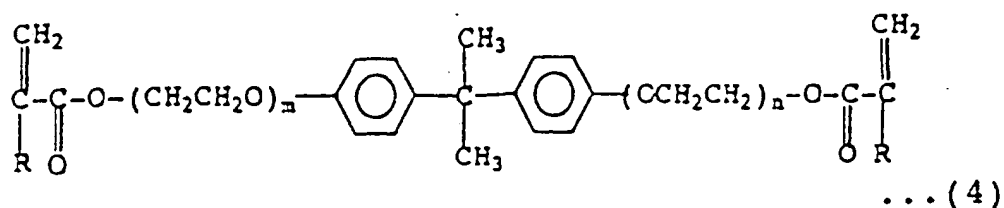


Von den obigen Monomeren sind als monofunktionelles Monomer Alkyl(meth)acrylate wie Methyl(meth)acrylat und Ethyl(meth)acrylat, (Meth)acrylate, die eine Hydroxygruppe enthalten, wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 1,3-Dihydroxypropylmono(meth)acrylat und Erythritmono(meth)acrylat, und (Meth)acrylate deren Molekül eine Ethylenglycolkette enthält, wie Triethylenglycolmonomethylether(meth)acrylat und Triethylenglycolmono(meth)acrylat, besonders bevorzugt.

Von diesen Monomeren, wird (Meth)acrylat, das eine Hydroxygruppe enthält, oder (Meth)acrylat mit einer Ethylenglycolkette in dem Molekül, bevorzugt in einer Menge von 5 bis 30 Gew.%, mehr bevorzugt von 8 bis 25 Gew.% auf der Basis der polymerisierbaren Monomermischung verwendet.

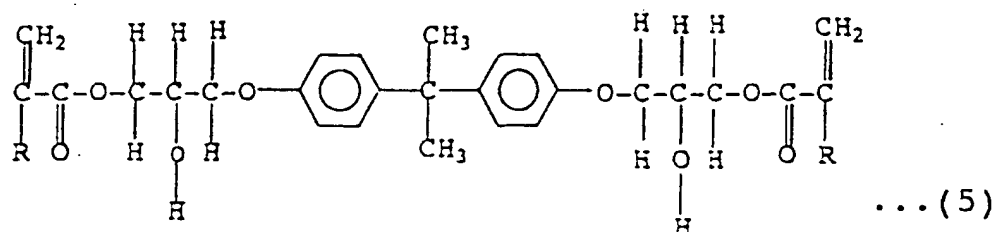
Besonders bevorzugt als polyfunktionelles Monomer sind Di(meth)acrylate, deren Molekül eine Ethylenglycolkette enthält, wie Triethylenglycoldi(meth)acrylat und Polyethylendi(meth)acrylat, eine Verbindung der Formel (4)

29.08.00



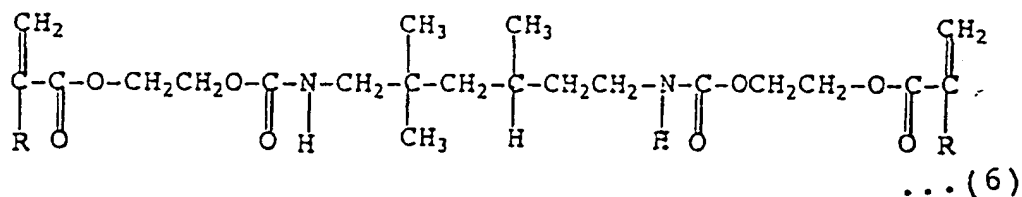
worin R Wasserstoff oder Methyl ist und jedes der m und n unabhängig voneinander eine ganze Zahl von mindestens 1 ist, vorausgesetzt das m + n gleich 2 bis 20 ist,

eine Verbindung der Formel (5),



worin R Wasserstoff oder Methyl ist,

und eine Verbindung der Formel (6),



worin R Wasserstoff oder Methyl ist.

Das polyfunktionelle (Meth)acrylatmonomer wird bevorzugt in einer Menge von 10 bis 50 Gew.%, mehr bevorzugt von 20 bis 45 Gew.% auf der Basis der polymerisierbaren Monomermischung verwendet.

Die obigen monofunktionellen und polyfunktionellen (Meth)acrylatmonomere können einzeln oder in Kombination verwendet werden. Außerdem können die anderen Monomere wie Styrol, α -Methylvinylstyrol und p-Methylstyrol so lange

verwendet werden, wie das Ziel der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt wird.

Spezifische Beispiele des polymerisierbaren Monomers, dessen Molekül eine saure Gruppe enthält, schließen ein: Monomere, die Carboxylgruppe oder ihr Anhydrid enthalten, wie (Meth)acrylsäure und ihr Anhydrid, 1,4-Di(meth)acryloxyethylpyromellitsäure, 6-(Meth)acryloxyethylnaphthalin-1,2,6-tricarbonsäure, N-(Meth)acryloyl-p-aminobenzoessäure, N-(Meth)acryloyl-o-aminobenzoessäure, N-(Meth)acryloyl-m-aminobenzoessäure, N-(Meth)acryloyl-5-aminosalicylsäure, N-(Meth)acryl-4-aminosalicylsäure, 4-(Meth)acryloxyethyltrimellitsäure und ihr Anhydrid, 4-(Meth)acryloxybutyltrimellitsäure (4-MET) und ihr Anhydrid (4-META), 4-(Meth)acryloxyhexyltrimellitsäure und ihr Anhydrid, 4-(Meth)acryloxydecyltrimellitsäure und ihr Anhydrid, 2-(Meth)acryloyloxybenzoessäure, 3-(Meth)acryloxybenzoessäure, 4-(Meth)acryloxybenzoessäure, β -(Meth)acryloyloxyethylhydrogensuccinat, β -(Meth)acryloxyethylhydrogenmaleat, β -(Meth)acryloyloxyethylhydrogenphthalat, 11-(Meth)acryloxyoxy-1,1-undecandicarbonsäure und p-Vinylbenzoessäure;

Monomere, die eine Phosphorsäuregruppe enthalten, wie (2-(Meth)acryloxyethyl)phosphorsäure, (2-(Meth)acryloxyethylphenyl)phosphorsäure und 10-(Meth)acryloxydecylphosphorsäure; und

Monomere, die eine Sulfonsäuregruppe enthalten, wie p-Styrolsulfonsäure und 2-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure.

Die obigen Monomere, die eine saure Gruppe enthalten, können entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden. Von diesen Monomeren, die eine saure Gruppe enthalten, sind 4-MET und 4-META bevorzugt. Die Menge des Monomers, das eine saure Gruppe enthält, ist bevorzugt 2 bis 20 Gewichtsteile pro 100

Gewichtsteile der Gesamtmenge an polymerisierbaren Monomerkomponenten.

Die Menge des polymerisierbaren Monomers (A) pro 100 Gewichtsteilen der Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C) ist üblicherweise in dem Bereich von 98 bis 60 Gewichtsteilen, bevorzugt in dem Bereich von 95 bis 70 Gewichtsteilen.

In der adhäsiven Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist das Polymer als Komponente (B) ein Polymer, das eine Lösung oder Dispersion bilden kann, mit der Eigenschaft, dass die Lösung oder Dispersion mit 10 Gewichtsteilen des Polymers in 90 Gewichtsteilen von Methyl(meth)acrylat üblicherweise bei 25 °C eine Viskosität von 100 cps oder weniger, bevorzugt bei 25 °C eine Viskosität von 70 cps oder weniger, insbesondere bevorzugt bei 25 °C eine Viskosität von 50 cps oder weniger zeigt. Wenn dieses Polymer in dem polymerisierbaren Monomer (A) gelöst oder dispergiert wird, erhöht dieses Polymer die Viskosität der Mischung nicht, so dass es nicht das Eindringen der adhäsiven Zusammensetzung in einen Zahn verhindert und eine hervorragende Adhäsionswirkung zeigt.

Das Polymer als Komponente (B) ist mindestens eines von einem Copolymer (nachstehend "MSH Copolymer") erhalten aus Alkyl(meth)acrylat, einem Styrolmonomer und einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat, dessen Molekül mindestens eine Hydroxylgruppe enthält; einem Copolymer (nachstehend "MS Copolymer") erhalten aus Alkyl(meth)acrylat und einem Styrolmonomer; einem Copolymer (nachstehend "MSB Copolymer") erhalten aus Alkyl(meth)acrylat, einem Styrolmonomer und Butadien; einem Polyvinylacetat; und einer Kombination aus Polyalkyl(meth)acrylat und mindestens einem der obigen Polymere.

Beispiele des Alkyl(meth)acrylats für die Copolymere als Komponente (B) schließen Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat ein. Von diesen sind Methyl(meth)acrylat und Ethyl(meth)acrylat besonders bevorzugt. Diese Alkyl(meth)acrylate können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

Beispiele des Styrolmonomers schließen Styrol, α -Methylstyrol und p-Methylstyrol ein. Von diesen sind Styrol und p-Methylstyrol besonders bevorzugt. Diese Styrolmonomere können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

Beispiele des Hydroxyalkyl(meth)acrylats für die Copolymere als Komponente (B) schließen 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2- oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 5-Hydroxypentyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat und 1,2- oder 1,3-Dihydroxypropan(meth)acrylat ein. Von diesen sind 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat und 2- oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat besonders bevorzugt. Diese Hydroxyalkyl(meth)acrylate können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

In dem MSH Copolymer (b1) als Komponente (B) ist der Anteil des Alkyl(meth)acrylats 30 bis 70 Gew.%, der Anteil des Styrols oder Styrolderivats 20 bis 60 Gew.% und der Anteil des Hydroxyalkyl(meth)acrylats 5 bis 30 Gew.%.

In dem MS Copolymer (b2) als Komponente (B) ist der Gehalt des Alkyl(meth)acrylats 30 bis 70 Gew.% und der Gehalt des Styrolmonomers 70 bis 30 Gew.%.

In dem MSB Copolymer (b3) als Komponente (B) ist der Gehalt des Alkyl(meth)acrylats 5 bis 30 Gew.%, der Gehalt des Styrolmonomers 15 bis 40 Gew.% und der Gehalt des Butadiens

40 bis 70 Gew.%. Das MSB Copolymer ist ein Elastomer und bildet eine Dispersion in Methyl(meth)acrylat.

In dem Alkyl(meth)acrylatpolymer (b5) als Komponente (B) ist der Gehalt an Alkyl(meth)acrylat 50 bis 100 Gew.% und der Gehalt an anderen Alkyl(meth)acrylaten 0 bis 50 Gew.%.

In der adhäsiven Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist die Menge des Polymers (B) pro 100 Gewichtsteilen der Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C) üblicherweise in dem Bereich von 2 bis 40 Gew.%, bevorzugt in dem Bereich von 5 bis 30 Gew.%.

In der adhäsiven Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung können Polymere einschließlich des MSH Copolymers, des MS Copolymers, des MSB Copolymers, des Alkyl(meth)acrylatpolymers und des Polyvinylacetats einzeln oder in Kombination verwendet werden, und wenn mindestens eines dieser Polymere in dem polymerisierbaren Monomer für die Zusammensetzung gelöst und/oder dispergiert ist, können die Polymere ein Flüssigkeitsgemisch bilden, das stabil gelagert werden kann, ohne einen großen Viskositätsanstieg zu verursachen, und das die Leistungsfähigkeit der Zusammensetzung beim Penetrieren eines Zahnes aufrecht erhalten kann. Weiterhin kann, wenn das Polymer ebenfalls in der Zusammensetzung enthalten ist, der Gehalt an polyfunktionellem Monomer vermindert werden, ohne die Härtebarkeit der Zusammensetzung zu vermindern, so dass die Zusammensetzung in ihrer Handhabbarkeit verbessert werden kann und ein hervorragendes Adhäsionsvermögen und eine hervorragende Wiederherstellungswirkung zeigen kann, wenn ein Zahn und ein Wiederherstellungsmaterial miteinander verbunden werden.

In der adhäsiven Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist die Komponente (C) ein Polymerisationsinitiator und kann

aus bekannten Peroxiden, Photopolymerisationsinitiatoren, Trialkylboran und partiell oxidiertem Trialkylboran ausgewählt werden.

Beispiele der Peroxide als Komponente (C) schließen organische Peroxide wie Diacetylpentylperoxid, Dipropylperoxid, Dibutylperoxid, Dicaprylperoxid, Benzoylperoxid (BPO), p,p'-Dichlorbenzoylperoxid, p,p'-Dimethoxybenzoylperoxid und p,p'-Dimethylbenzoylperoxid ein. Von diesen ist BPO bevorzugt. Weiter schließen Beispiele der Peroxide als Komponente (C) anorganische Peroxide wie Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Kaliumchlorat, Kaliumbromat, und Kaliumperphosphat ein. Die Menge des Peroxids pro 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C) ist üblicherweise in dem Bereich von 0,01 bis 10 Gewichtsteilen, bevorzugt in dem Bereich von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen.

Die Photopolymerisationsinitiatoren als Komponente (C) sind nicht besonders eingeschränkt, solange sie zur Photopolymerisationsinitiierung fähig sind, wenn sie ultraviolettem Licht oder sichtbarem Licht ausgesetzt werden. Beispiele der Photopolymerisationsinitiatoren schließen Sensibilisatoren für ultraviolettes Licht oder sichtbares Licht ein, wie Benzyl, 4,4'-Dichlorbenzyl, Benzoin, Benzoinmethylether, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzophenon, Diacetyl, d,l-Campherchinon (CQ), Campherchinon-10-sulfonsäure, Campherchinon-10-carbonsäure, 2,4-Diethylthioxanthon und 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid. Die obigen Photopolymerisationsinitiatoren können einzeln oder in Kombination verwendet werden. Die Menge des Photopolymerisationsinitiators pro 100 Gewichtsteilen der Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C) ist üblicherweise in dem Bereich von 0,01 bis 10 Gewichtsteilen, bevorzugt in dem Bereich von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen.

Zur Verbesserung der Polymerisationsinitiierungswirkung des obigen Peroxids oder Photopolymerisationsinitiators ist die Verwendung eines Polymerisationsverbesserers wie einer Reduktionsverbindung in Kombination bevorzugt. Beispiele des Polymerisationsverbesserers, der in Kombination verwendet werden kann, schließen ein:

organische Reduktionsmittel wie N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-p-toluidin (DMPT), N,N-Diethyl-p-toluidin, N,N-Diethanol-p-toluidin (DEPT), N,N-Dimethyl-p-tert-butylanilin, N,N-Dimethylanilasin, N,N-Dimethyl-p-chloranilin, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylbenzoesäure und ihr Alkylester, N,N-Diethylbenzoesäure (DEABA) und ihr Alkylester, N,N-Dimethylaminobenzaldehyd (DMABAd), N-Phenylglycin (NPG), N-Tolyglycin (NTG), N,N-(3-Methacryloyloxy-2-hydroxypropyl)phenylglycin (NPG-GMA) und Glutaraldehyd,

anorganische Reduktionsmittel wie schweflige Säure, bishewflige Säure, metaschweflige Säure, metabishewflige Säure, pyroschweflige Säure, Thioschwefelsäure, Dithionsäure, hyposchweflige Säure, dithionige Säure, und Salze davon, und

aromatische Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, o-Toluolsulfinsäure, p-Toluolsulfinsäure, Ethylbenzolsulfinsäure, Decylbenzolsulfinsäure, Dodecylbenzolsulfinsäure, Chlorbenzolsulfinsäure und Naphthalinsulfinsäure oder Salze davon.

Die Menge der obigen Polymerisationsbeschleuniger wie Reduktionsmittel und aromatische Sulfinsäure oder Salze davon pro 100 Gewichtsteilen der Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C) ist üblicherweise in dem Bereich von 0,01 bis 10

Gewichtsteilen, bevorzugt in dem Bereich von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen.

Das Trialkylboran oder das partielle Oxid des Trialkylborans ist ausgewählt aus Triethylboran, Tripropylboran, Triisopropylboran, Tri-n-butylboran, Triisobutylboran, Tri-sec-butylboran, Tri-n-amyloboran, Tri-3-amyloboran, Triisoamyloboran, Tri-sec-amyloboran und Trialkylboranoxid die partielle Oxide von diesen sind. Von diesen ist Tri-n-butylboran oder sein partielles Oxid bevorzugt. Die Menge des obigen Trialkylborans oder des partiellen Oxids von Trialkylboran pro 100 Gewichtsteilen der Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C) ist üblicherweise im Bereich von 2 bis 35 Gewichtsteilen, bevorzugt in dem Bereich von 5 bis 30 Gewichtsteilen.

Von den obigen Polymerisationsinitiatoren ist Trialkylboran, ein partielles Oxid von Trialkylboran oder ein Photopolymerisationsinitiator bevorzugt.

Die adhäsive Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann weiter einen Füllstoff als Komponente (D) enthalten. Der Füllstoff ist üblicherweise ausgewählt aus bekannten anorganischen Füllstoffen und bekannten organischen Füllstoffen.

Beispiele der anorganischen Füllstoffe als Komponente (D) schließen Metalloxide wie Zirkoniumoxid, Bismutoxid, Titanoxid, Zinkoxid und Aluminiumoxid, Metallsalze wie Calciumcarbonat, Bismutcarbonat, Calciumphosphat, Zirkoniumphosphat und Bariumphosphat, und Glasfüllstoffe, wie einen Silikat-Glasfüllstoff, einen Barium enthaltenden Glasfüllstoff, einen Strontium enthaltenden Glasfüllstoff und einen Zirkoniumdioxid-Silikat-Glasfüllstoff ein. Organische Verbundfüllstoffe werden auch verwendet. Die obigen anorganischen Füllstoffe werden in Kombination mit

organischem/organischen Füllstoff(en) oder
organischem/organischen Verbundfüllstoff(en) verwendet.

Um die Dicke einer Beschichtung der adhäsiven Zusammensetzung zu verringern und die Wiederherstellungswirkung der adhäsiven Zusammensetzung zu verbessern, ist der durchschnittliche Teilchendurchmesser des obigen anorganischen Füllstoffs üblicherweise in dem Bereich von 0,01 bis 50 μm , bevorzugt in dem Bereich von 0,05 bis 30 μm .

Außerdem, um eine starke Adhäsion zwischen dem Füllstoff und einem Harz zu erreichen, ist der obige Füllstoff bevorzugt mit Silan oberflächenbehandelt, polymerbeschichtet usw.

Beispiele des organischen Füllstoffs als Komponente (D) schließen metallorganische Verbindungen wie eine organische Bismutverbindung, eine organische Zirkoniumverbindung und eine organische Titanverbindung ein. Die obigen organischen Füllstoffe können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

Die obigen anorganischen Füllstoffe und die obigen organischen Füllstoffe können in Kombination verwendet werden. Der organische Füllstoff ist zur Verbesserung der gehärteten adhäsiven Zusammensetzung in mechanischen Eigenschaften bevorzugt.

Die Menge des Füllstoffs pro 100 Gewichtsteilen der Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C) ist bevorzugt in dem Bereich von 25 bis 400 Gewichtsteilen, bevorzugter in dem Bereich von 30 bis 300 Gewichtsteilen.

Wenn die adhäsive Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung die Komponenten (A) und (B) oder die Komponenten (A), (B) und (C) enthält, ist die Viskosität der Zusammensetzung bei

37,5 °C bevorzugt 1000 cps oder weniger, bevorzugter 500 cps oder weniger, insbesondere bevorzugt 200 cps oder weniger. Wenn die obige adhäsive Zusammensetzung außerdem die Komponente (D) enthält, kann die Zusammensetzung ohne irgendeine Einschränkung verwendet werden, solange die Zusammensetzung, die die Komponenten (A), (B) und (C) enthält, die obige Viskosität besitzt. In diesem Fall ist die Zusammensetzung bevorzugt pastös.

Die adhäsive Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann in jeder Kombination oder jedem Anteil der Komponenten (A), (B) und (C) oder der Komponenten (A), (B), (C) und (D) gelagert werden. Z.B. können die Komponenten in mindestens zwei Flüssigkeiten oder pastenähnliche Zusammensetzungen wie ((A) + (B)) und (C); ((A) + (B) + (D)) und (C); oder ((A) + (B) + (C)) und ((A) + (B) + Polymerisationsbeschleuniger) geteilt werden, und diese geteilten Zusammensetzungen können als solche gelagert werden.

Die adhäsive Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann geeignete Mengen eines färbenden Stoffs, eines Hydrochinonpolymerisationsinhibitors oder eines Lösungsmittels, wie benötigt, enthalten.

Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird mit Bezug zu den nachstehenden Beispielen erläutert werden.

Beispiele 1 bis 10

Vorherbestimmte Mengen eines polymerisierbaren Monomers und eines Polymerpulvers, wie in Tabelle 1 gezeigt, wurden abgewogen, und diese Komponenten wurden gemischt, um eine Lösung oder eine Dispersion herzustellen. Dann wurde die Viskosität der resultierenden Mischung des Polymers und des

Monomers bei 25 °C unter Verwendung eines Ubbelohde Viskosimeters in Beispielen 1 bis 4 und bei 37,5 °C unter Verwendung eines Viskosimeters vom E-Typ (Typ EHD, vertrieben von TOKIMEC Co., Ltd.) in den Beispielen 5 bis 10 gemessen. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse

Tabelle 1

	Zusammensetzung	Viskosität
Beispiel 1	MMA: 9 g, MSH: 1 g	9
Beispiel 2	MMA: 9 g, PMS: 1 g	8
Beispiel 3	MMA: 9 g, MSB: 1 g	3
Beispiel 4	MMA: 9 g, PVAc: 1 g	13
Beispiel 5	MMA: 9 g, PMMA: 0,5 g, MSB: 0,5 g	40
Beispiel 6	2,6E: 2,5 g, HEMA: 1,5 g, 4-META: 1 g, MMA: 4 g, MSH: 1 g	85
Beispiel 7	2,6E: 2,5 g, HEMA: 1,5 g, 4-META: 1 g, MMA: 4 g, PMS: 1 g	72
Beispiel 8	2,6E: 2,5 g, HEMA: 1,5 g, 4-META: 1 g, MMA: 4 g, MSB: 1 g	35
Beispiel 9	2,6E: 2,5 g, HEMA: 1,5 g, 4-META: 1 g, MMA: 4 g, PVAc: 1 g	115
Beispiel 10	2,6E: 2,5 g, HEMA: 1,5 g, 4-META: 1 g, MMA: 4 g, PMMA: 0,5 g, MSB: 0,5 g	120

Die in Tabelle 1 verwendeten Abkürzungen beziehen sich auf die folgenden Verbindungen.

MMA: Methylmethacrylat
HEMA: 2-Hydroxyethylmethacrylat

29.08.00

2,6E: 2,2-bis[(4-Methacryloxyethoxy)phenyl]propan

4-META: 4-Methacryloxyethyltrimelitsäureanhydrid

MSH: Methylmethacrylat-Styrol-2-

Hydroxyethylmethacrylat-Copolymerpulver

PMS: Methylmethacrylat-Styrol-Copolymerpulver (HI-PEARL D-1955MSL, (vertrieben von Negami Chemical Industries Co., Ltd)

MSB: Methylmethacrylat-Butadien-Styrol-Copolymerpulver (BTA 705, vertrieben von Kureha KK)

PVAc: Poylvinylacetatpulver (SAKUNOHOL DR-117, vertrieben von Denki Kagaku KK)

PMMA: Polymethylmethacrylat (HI-PEARL D250ML, vertrieben von Negami Chemical Industries Co., Ltd.)

Beispiele 11 bis 17 und Vergleichsbeispiele 1 bis 2

Vorherbestimmte Mengen der Komponenten für eine Zusammensetzung in einem flüssigen, einem pastösen oder einem pulvrigen Zustand wie in Tabelle 2 gezeigt wurden genommen und bei Raumtemperatur gemischt. Die Mischung (Zusammensetzung) wurde auf die Handhabbarkeitseigenschaften untersucht, indem die Zeit gemessen wurden, bis die Zusammensetzung erstarrte (verfügbare Zeitspanne) und die Zeit bis eine Nadel (\varnothing 0,5 mm) nicht länger in die Zusammensetzung eindrang (Härtungszeit). Tabelle 2 zeigt die Resultate.

29.03.00

Tabelle 2

	Zusammensetzung [(Wert in Klammern) = Gewichtsteile]	Verfügbare Zeitspanne (Sekunden)	Härtungszeit (Minuten)	Wie oft wurde die quantitative Be- stimmung ausgeführt
Bsp. 11	Flüssigkeitsgemisch: 0,1 g (2,6E: 25, HEMA: 15, MMA: 40, 4-META: 10, MSH: 10) TBBO: 0,016 g	70	12	2
Bsp. 12	Flüssigkeitsgemisch: 0,1 g (2,6E: 25, HEMA: 15, MMA: 40, 4-META: 10, MSB: 10) TBBO: 0,016 g	65	11	2
Bsp. 13	Flüssigkeitsgemisch: 0,1 g (2,6E: 25, HEMA: 15, MMA: 40, 4-META: 10, MSB: 10) TBBO: 0,016 g	70	11	2
Bsp. 14	Flüssigkeitsgemisch: 0,1 g (2,6E: 25, HEMA: 15, MMA: 40, 4-META: 10, PMS: 5, MSB: 5) TBBO: 0,016g	70	11	2
Bsp. 15	Flüssigkeitsgemisch: 0,1 g (2,6E: 25, HEMA: 15, MMA: 40, 4-META: 10, PMMA: 5, MSB: 5) TBBO: 0,016g	65	12	2
Bsp. 16	Flüssigkeitsgemisch: 0,1 g (2,6E: 25, HEMA: 15, MMA: 40, 4-META: 10, PVAc:10) TBBO: 0,016 g	70	12	2
Bsp. 17	Paste: 0,1 g (2,6E: 25, HEMA: 10, MMA: 15, 4-META: 5, MSB: 15, GBa: 40) TBBO: 0,016g	65	12	2
Vgl. Bsp. 1	Flüssigkeitsgemisch: 0,1 g (2,6E: 30, HEMA: 15, MMA: 45, 4-META: 10) TBBO: 0,016 g	45	13	2
Vgl. Bsp. 2	Flüssigkeitsgemisch: 0,08 g (MMA: 95, 4-META: 5) PMMA Pulver: 0,08 g TBBO: 0,016 g	45	14	3

Bsp. = Beispiel, Vgl.Bsp. = Vergleichsbeispiel

Die in Tabelle 2 verwendeten Abkürzungen beziehen sich auf die folgenden Verbindungen.

TBBO: Partielles Oxid des Tributylborans
(Katalysator), vertrieben von Sun Medical Co., Ltd.

GBa: Barium enthaltendes Glaspulver (8235G,
vertrieben von Sun Medical Co., Ltd.)

Für die restlichen Abkürzungen s. Fußnoten zu Tabelle 1.

Beispiele 18 bis 27

Ein vorderer Zahn eines Rinds wurde auf der Lippenseite aufgeschnitten, um Enamel (E) oder Dentin (D) freizulegen, und das Enamel oder das Dentin wurden mit Schmirgelpapier Nr. 600 poliert, um eine Adhäsionsoberfläche zu präparieren.

Die obige Adhäsionsoberfläche wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Dann wurde die trockene Adhäsionsoberfläche mit einer wässrigen Ätzlösung, die 3 Gew.% Eisenchlorid und 10 Gew.% Zitronensäure enthielt, 30 Sekunden behandelt, 20 Sekunden mit Wasser gewaschen und 15 Sekunden durch Blasen mit Luft getrocknet. Dann wurde ein Cellophanband mit einem kreisförmigen Loch mit einem Durchmesser von 4 mm an der Adhäsionsoberfläche befestigt, um eine Adhäsionsfläche zu definieren. In Beispiel 18 wurde eine adhäsive Zusammensetzung der Erfindung wie in Tabelle 3 gezeigt auf die obige Adhäsionsoberfläche angewendet und ein SUS Stab wurde darauf gebunden, um eine Adhäsionstest-Probe herzustellen.

In den Beispielen 19 bis 24 wurde eine adhäsive Zusammensetzung der Erfindung, wie in Tabelle 3 gezeigt, an die obige flächendefinierte Adhäsionsoberfläche gebunden und

moderat mit Luft beblasen, um eine gleichförmige Beschichtung der adhäsiven Zusammensetzung auszubilden. Die Beschichtung wurde 30 Sekunden stehen gelassen. Dann wurde eine 1 mm dicke Teflonform mit einem Loch des Durchmessers von 5 mm an der Adhäsionsoberfläche befestigt. Ein Verbundharz zur dentalen Behandlung (Silux Flux, vertrieben von 3M) wurde in das Lochsegment gefüllt und mit sichtbarem Licht eines Strahlers für sichtbares Licht zur dentalen Behandlung (Translux, vertrieben von Kulzer) aus einem Abstand von 5 mm 40 Sekunden bestrahlt, um das Verbundharz zu härten. Ein Stab aus Polymethylmethacrylat (PMMA) wurde an das gehärtete Verbundharz mit einem schnell härtenden sofort polymerisierenden Harz (Metafast, vertrieben von Sun Medical Co., Ltd.) gebunden, um eine Adhäsionstest-Probe herzustellen.

In den Beispielen 25 bis 27 wurde eine Startlösung, die 1,5 g 4-META, 1,5 g Polyethylenglycoldimethacrylat (23G, vertrieben von Shin-nakamura Chemical Co., Ltd.), 7 g Ethanol, 10 g Wasser, 0,01 g Campherchinon und 0,01 g N,N'-Dimethylaminobenzoesäure enthielt, auf die obige Adhäsionsoberfläche, die durch Polieren des obigen Enamels oder Dentins mit Schmirgelpapier Nr. 600 hergestellt wurde, angewendet, und nach 40 Sekunden wurde die resultierende Ausgangsbeschichtung mit einer Luftpistole mit Luft beblasen. Dann wurde ein Cellophanband mit einem Loch des Durchmessers von 4 mm an der Adhäsionsoberfläche befestigt, um eine Adhäsionsfläche zu definieren. Eine Adhäsionszusammensetzung der Erfindung, wie in Tabelle 3 gezeigt, wurde auf den Starter angewendet, und mit sichtbarem Licht eines Strahlers für sichtbares Licht zur dentalen Behandlung (Translux, vertrieben von Kulzer) in einem Abstand von 5 mm 20 Sekunden bestrahlt. Dann wurde eine 1 mm dicke Teflonform mit einem Loch des Durchmessers von 5 mm an der Adhäsionsoberfläche befestigt. Ein Verbundharz zur dentalen Behandlung (Silux Flux, vertrieben von 3M) wurde in das Lochsegment gefüllt und

mit sichtbarem Licht des Strahlers für sichtbares Licht zur dentalen Behandlung in einem Abstand von 5 mm 40 Sekunden bestrahlt, um den Verbundharz zu härten. Ein Stab aus Polymethylmethacrylat (PMMA) wurde an das gehärtete Verbundharz mit einem schnell härtenden sofort polymerisierenden Harz (Metafast, vertrieben von Sun Medical Co., Ltd.) gebunden, um eine Adhäsionstest-Probe herzustellen. Die Adhäsionstest-Probe wurde bei Raumtemperatur 30 Minuten stehen gelassen, in destilliertes Wasser von 37 °C für 24 Stunden eingetaucht und einem Zugtest für die Adhäsionsstärke zwischen dem Acrylstab und dem Zahn unterworfen. Die Adhäsionsstärke ist ein Durchschnitt der Messwerte von fünf Proben.

Tabelle 3 zeigt die Werte der Adhäsionsstärke, die auf die obige Art gemessen wurden.

Tabelle 3

	Zusammensetzung (Gewichtsteile)	Adhäsionsstärke (MPa)
Beispiel 18	2,6E: 15, HEMA: 10 MMA: 15, 4-META: 5 MSB: 15, GBa: 40, TBBO: 5	E: 14,2 D: 15,3
Beispiel 19	2,6E: 25, HEMA: 15 MMA: 40, 4-META: 10 MSH: 10, TBBO: 16	E: 14,2 D: 15,1
Beispiel 20	2,6E: 25, HEMA: 15 MMA: 40, 4-META: 10 PMS: 10, TBBO: 16	E: 13,4 D: 14,2
Beispiel 21	2,6E: 25, HEMA: 15 MMA: 40, 4-META: 10 MSB: 10, TBBO: 16	E: 14,2 D: 15,7
Beispiel 22	2,6E: 25, HEMA: 15 MMA: 40, 4-META: 10 MS: 5, TBBO: 16	E: 14,0 D: 15,2
Beispiel 23	2,6E: 25, HEMA: 15 MMA: 40, 4-META: 10 PMMA: 5, MSB: 10, TBBO: 16	E: 13,0 D: 13,7
Beispiel 24	2,6E: 25, HEMA: 15 MMA: 40, 4-META: 10 PVAc: 10, TBBO: 16	E: 13,9 D: 15,1
Beispiel 25	2,6E: 20, 3G: 20, HEMA: 20 MMA: 25, MSH: 10, 4-META: 4 CQ: 0,5, DEABA: 0,7	E: 11,5 D: 14,8
Beispiel 26	2,6E: 20, 3G: 20, HEMA: 20 MMA: 25, PMS: 10, 4-META: 4 CQ: 0,5, DEABA: 0,7	E: 10,8 D: 12,8
Beispiel 27	2,6E: 20, 3G: 20, HEMA: 20 MMA: 25, MSB: 10, 4-META: 4 CQ: 0,5, DEABA: 0,7	E: 11,2 D: 14,4

29.08.00

27

Die in Tabelle 3 verwendeten Abkürzungen beziehen sich auf die folgenden Verbindungen.

3G: Triethylenglycoldimethacrylat

CQ: Campherchinon

DEABA: N,N'-Dimethylaminobenzoessäure

4-MET: 4-Methacryloxyethyltrimellitsäure

Beispiele 28 bis 30

Vorherbestimmte Mengen an polymerisierbaren Monomeren und eine Polymerpulvers wurden wie in Tabelle 4 gezeigt abgewogen und gemischt, um eine Lösung oder eine Dispersion zu bilden. Die Mischung wurde in einer Kammer mit konstanter Temperatur bei 45 °C gelagert und dann visuell hinsichtlich einer Änderung der Fließfähigkeit untersucht, um die Lagerstabilität der Zusammensetzung zu bewerten.

Die Zusammensetzungen der Beispiele zeigten visuell keine deutliche Änderung der Fließfähigkeit und zeigten eine hervorragende Lagerstabilität.

Tabelle 4

	Polymerisierbare Monomere (g)	Polymer (g)
Beispiel 28	2,6E: 5, HEMA: 3 MMA: 8, 4-META: 2	MSH: 2
Beispiel 29	2,6E: 5, HEMA: 3 MMA: 8, 4-META: 2	PMS: 2
Beispiel 30	2,6E: 5, HEMA: 3 MMA: 8, 4-META: 2	MSB: 2
Beispiel 31	2,6E: 5, HEMA: 3 MMA: 8, 4-META: 2	PMS: 2 MSB: 1
Beispiel 32	2,6E: 5, HEMA: 3 MMA: 8, 4-META: 2	PMMA: 1 MSB: 2
Beispiel 33	2,6E: 5, HEMA: 3 MMA: 8, 4-META: 2	PVAc: 2

Wirkung der Erfindung

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine adhäsive Zusammensetzung zur Verfügung gestellt werden, die einfach handhabbar ist und eine hervorragende Wiederherstellungswirkung bei der Wiederherstellungsbehandlung eines Zahnes ergibt, so dass eine dentale Adhäsionsbehandlung verlässlich durchgeführt werden kann.

29.08.00

29

EP-Anmeldung Nr. 95 107 799.9

64 623 ul/wa

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Adhäsive Zusammensetzung zur dentalen Behandlung,
umfassend

(A) 98 bis 60 Gew.-Teile einer polymerisierbaren Monomermischung, die 2 bis 20 Gew.% eines Monomeren mit saurer Gruppe enthält,

(B) 2 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines Polymers, ausgewählt aus (b1) einem Copolymer, das erhalten wird aus Alkyl(meth)acrylat, einem Styrolmonomer und einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat, dessen Molekül mindestens eine Hydroxylgruppe aufweist, (b2) einem Copolymer, das erhalten wird aus Alkyl(meth)acrylat und einem Styrolmonomer, (b3) einem Copolymer, das erhalten wird aus Alkyl(meth)acrylat, einem Styrolmonomer und Butadien, (b4) Polyvinylacetat und (b5) einer Kombination aus einem Polyalkyl(meth)acrylat und mindestens einem der Polymere (b1), (b2), (b3) und (b4),
und

(C) 0,01 bis 35 Gew.-Teile eines Polymerisationsinitiators,

mit der Massgabe, dass die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C) 100 Gew.-Teile beträgt, und die zusätzlich gegebenenfalls mindestens einen Füllstoff enthalten kann, ausgewählt aus anorganischen Füllstoffen, organischen Füllstoffen und organischen Kompositfüllstoffen enthält, mit der Massgabe, dass

ausschliesslich organische(r) Füllstoff(e) ausgenommen ist/sind.

2. Adhäsive Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das Polymer (B) eine Lösung oder Dispersion bilden kann, die die Eigenschaft aufweist, dass die Lösung oder Dispersion von 10 Gew.-Teilen des Polymers in 90 Gew.-Teilen Methylmethacrylat eine Viskosität von 100 cps oder weniger bei 25°C aufweist.
3. Adhäsive Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Polymerisationsmonomermischung ferner 5 bis 30 Gew.% mindestens eines Monomers, ausgewählt aus hydroxylgruppenhaltigem (Meth)acrylat und Acrylat mit einer Ethylenglykolkette im Molekül enthält.
4. Adhäsive Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die polymerisierbare Monomermischung 10 bis 50 Gew.% eines polyfunktionellen Acrylats enthält.
5. Adhäsive Zusammensetzung gemäss mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das Monomer mit saurer Gruppe eine 4-(Meth)acryloxyethyltrimellitsäure oder deren Säureanhydrid ist.
6. Adhäsive Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die polymerisierbare Monomermischung (A) folgendes umfasst:
(a1) 2 bis 20 Gew.% 4-(Meth)acryloxyethyltrimellitsäure oder deren Säureanhydrid, (a2) 5 bis 25 Gew.% 2-Hydroxyalkylacrylat, (a3) 10 bis 50 Gew.% mindestens eines Di(meth)acrylats, ausgewählt aus Di(meth)acrylat mit Urethanbindung, Di(meth)acrylat, das eine aromatische Gruppe enthält, und Di(meth)acrylat mit einer Ethylenglykolkette und (a4) 10 bis 60 Gew.% Alkyl(meth)acrylat.

29.08.00

7. Adhäsive Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin der Polymerisationsinitiator ein Fotopolymerisationsinitiator, ein Alkylboran oder partiell oxidiertes Alkylboran ist.
8. Adhäsive Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die adhäsive Zusammensetzung zusätzlich zu den Komponenten (A), (B) und (C), wie in Anspruch 1 angegeben, einen Füllstoff (D) in einer Menge von 25 bis 400 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen der Gesamtmenge der Komponenten (A), (B) und (C) enthält.
9. Adhäsive Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 oder 7, worin eine Kombination von (A) bis (C) oder eine Kombination von (A) bis (D) in mindestens zwei Zusammensetzungen von flüssiger oder pastöser Form aufgeteilt und gelagert wird, die bei der Verwendung miteinander vermischt werden.